Arbeiten des pflanzenphysiologischen Institutes der k. k. Wiener Universität.

XXII. Beiträge zur näheren Kenntniss der Holzsubstanz und der verholzten Gewebe.

Von **Max Singer.**

Das ausserordentlich häufige Auftreten verholzter Gewebe im Pflanzenreiche und die wichtige Function, welche ihnen im Leben der Pflanze zufällt, hat die chemische Beschaffenheit derselben des öfteren zum Gegenstande eingehender Untersuchungen, sowohl seitens der Chemiker als der Botaniker gemacht.

Der herrschenden Ansicht zufolge enthalten die verholzten Zellen neben Cellulose eine relativ kohlenstoffreichere Substanz, das Lignin oder die Holzsubstanz, welche den chemischen und physikalischen Charakter der verholzten Gewebe bestimmt, und deren Anwesenheit die Reactionen der Cellulose gegenüber Jodlösung und Schwefelsäure, ferner gegenüber Chlorzinkjod und Kupferoxydammoniak deckt, so dass die Blaufärbung der Cellulose durch die genannten Jodpräparate und die Auflösung dieses Kohlenhydrates in Kupferoxydammoniak erst nach Entfernung des Lignin's gelingt.

Da die Literatur der Holzsubstanz in neuer und neuester Zeit mehrmals und eingehend in zusammenfassenden Schriften[1]

[1] Sachsse, Chemie u. Physiologie d. Farbstoffe, Kohlenhydrate u. Proteïnsubstanzen. Leipzig 1877, p. 144 ff.

Ebermayer, physiol. Chemie d. Pflanzen. Berlin 1882, Bd. I, p. 174 ff.

Max Niggl „Über die Verholzung d. Pflanzenmembranen", im Jahresbericht der Pollichia bei J. Rheinberger, Dürkheim u. Kaiserlautern 1881.

vorgeführt wurde, so erscheint es überflüssig, dieselbe hier zu wiederholen. Es soll nur zum Verständnisse der nachfolgend mitgetheilten Beobachtungsresultate auf zwei Punkte aus den vorangegangenen, demselben Gegenstande gewidmeten Untersuchungen hingewiesen werden; und zwar zunächst auf die Thatsache, dass alles, was das Lignin betrifft, insoferne noch der sicheren Basis entbehrt, als es bis jetzt Niemand gelungen ist, diesen Körper rein darzustellen, sodann auf die Hilfsmittel der Botanik, die verholzten Gewebe als solche zu erkennen.

Was das Letztere anlangt, so hat man bis in die Sechziger Jahre kein positives Reagens auf verholzte Substanzen besessen, sondern man schloss aus dem Ausbleiben der Cellulose-Reactionen und aus der physikalischen Beschaffenheit eines fraglichen Gewebes auf dessen Verholzung.

Wohl war durch Runge und Hofmann bekannt, dass ein Fichtenspahn durch die farblosen Salze des Anilin's, Toluidin's, Naphtalidin's, Leucol's, Sinnamin's u. m. a. gelb gefärbt werde, und später wurde von Chemikern gezeigt, dass auch andere weiche und harte Hölzer dieselbe Farbenreaction liefern. Aber erst Wiesner[1] bewies, dass die genannte Reaction die Verholzung anzeige, gleichviel, ob man es mit Holz oder einem anderen verholzten Gewebe zu thun habe. So färben sich beispielsweise Hollundermark oder die verholzten Gewebe der Runkelrübe mit den genannten Substanzen gleich dem Holze intensiv gelb. Wiesner schlug weiters als Reagens auf verholzte Gewebe das in reinem Zustande leicht zu beschaffende schwefelsaure Anilin vor, welches denn auch allgemein bei mikrochemischen Untersuchungen in Verwendung ist.[2]

Ein noch empfindlicheres Reagens fand v. Höhnel[3] im Kirschholzextract; er nannte die wirksame Substanz, deren

---

[1] Wiesner in Karsten's botanisch. Unters. II. Heft, p. 120, und Techn. Mikroskopie, Wien 1867, p. 64.

[2] Burgerstein (Untersuchungen über das Vorkommen und die Entstehung des Holzstoffes in den Geweben der Pflanzen. Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. Wien, Bd. LXX, 1874) hat mit Hilfe dieses Reagens die Verbreitung der Holzsubstanz in den vegetabilischen Geweben festgestellt.

[3] v. Höhnel, Mikrochem. Unters. über das Xylophilin u. das Coniferin. Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. Wien, Bd. LXXVI, 1877.

chemische Natur er nicht erkannte, Xylophilin. Wiesner[1] zeigte alsbald, dass dieses Phloroglucin oder ein Gemenge desselben mit Brenzcatechin sei, ein Körper, welcher, mit der verholzten Zellmembran zusammengebracht, auf Zufügung von Salzsäure eine intensiv roth-violette Färbung hervorruft, und fand durch Vergleichung der bei derselben Concentration der Reagentien erzeugten Färbungen, dass das Phloroglucin noch weit empfindlicher sei als das schwefelsaure Anilin.

Derselbe Forscher[2] zeigte ferner, dass, ähnlich wie Phloroglucin, aber in minderem Grade, Brenzcatechin und Resorcin, beide unter Assistenz der Salzsäure auf die verholzten Membranen einwirken, und dass auch durch Pyrogallussäure auf Zusatz von Salzsäure in diesen Geweben eine schwache, taubengraue Färbung veranlasst werde.

Als ein charakteristisches Reagens, welches in directem Sonnenlichte, insbesondere nach dem Trocknen des Präparates alle verholzten Gewebe blaugrün bis himmelblau färbt, führt v. Höhnel[3] das Phenol in Verbindung mit Salzsäure an. Da nämlich dieses Gemenge die Fähigkeit besitzt, auch das Coniferin in gleicher Weise, wie verholzte Membranen zu färben, so zog v. Höhnel daraus den Schluss, dass dieses Glucosid ein constanter Begleiter der Holzsubstanz, und jenes Reagens, indem es auf Coniferin einwirke, zugleich ein indirectes Erkennungsmittel für Verholzung sei.

v. Höhnel[4] constatirte ferner, dass auch Salzsäure allein die verholzten Gewebe mehr minder gelb färbe. Jedoch diese Färbung, von der noch an anderer Stelle (S. 357) die Rede sein wird, ist sehr schwach und unhaltbar.

Ein höchst empfindliches Reagens dagegen ist das Pyrol, welchem die Eigenschaft zukommt, unter Einwirkung von Salzsäure die verholzten Membranen intensiv kirschroth zu färben.

---

[1] Wiesner. Über das Verhalten des Phloroglucin's u. einiger verwandter Körper zu verholzten Zellmembranen. Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. Wien, Bd. LXXVII, 1878.

[2] L. c. Über das Verhalten Phloroglucin's etc.

[3] L. c., S. 39.

[4] L. c., S. 41.

Dasselbe zersetzt sich aber ungemein schnell und ist nur in sehr verdünnten Lösungen haltbar.

Ferner sei hier das Orcin angeführt, welches sich (nach einer Mittheilung des Herrn Professor Lippmann an Herrn Professor Wiesner) der Holzsubstanz gegenüber ähnlich wie Phloroglucin verhält.

Endlich wurde in jüngster Zeit von Max Niggl[1] das Indol, von dem schon Baeyer,[2] der erste Darsteller desselben, angab, dass es ein mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz kirschroth färbe, und weiters von Dr. Molisch das schon früher erwähnte Resorcin, beide Körper im Vereine mit Schwefelsäure als untrügliche Holzstoffreagentien erkannt, und zwar ruft Indol eine lebhaft rosenrothe, Resorcin, je nachdem die Säure in geringer Menge oder in Überschuss vorhanden, bald eine violette, bald eine tiefrothe Färbung hervor.[3]

Ich habe mir nun nicht etwa die Aufgabe gestellt, diese an sich sehr stattliche Zahl der Holzstoffreagentien zu vermehren. Vielmehr war mein Bestreben dahin gerichtet, die chemische Natur des Lignin's zu ergründen, und vor allem auf experimentellem Wege die Frage zu lösen, ob das, was man Lignin nennt, ein bestimmtes chemisches Individuum oder ein Gemenge sei.

Weiterhin schien es mir nothwendig, die Holzstoffreagentien bezüglich ihrer Empfindlichkeit zu prüfen, um beurtheilen zu können, welches von denselben für mikrochemische Untersuchungen am geeignetesten sei.

Ich ging vorerst daran, zu entscheiden, ob jener Körper, der die obgenannten Reactionen veranlasst, zu identificiren sei mit dem Lignin, von dem angenommen wird, dass es in Wasser, Alkohol, nicht oxydirenden Säuren und nicht zu stark alkalischen Flüssigkeiten unlöslich sei. Für die Richtigkeit dieser Ansicht spricht die indess keineswegs beweisende Thatsache, dass, wie

---

[1] M. Niggl, das Indol, ein Reagens auf verholzte Membranen. Mikrochem. Unters. d. Univers. München, Regensburg 1881.

[2] Annalen d. Chemie u. Pharmacie, Bd. 140.

[3] Mit Hilfe des Indol's hat Niggl (l. c.), ähnlich wie Burgerstein (l. c.) durch Anwendung d. schwefelsauren Anilin's, die Verbreitung der Holzsubstanz im Gewächsreiche zu constatiren vermocht.

aus den Untersuchungen von Wiesner, Burgerstein, Höhnel und den jüngsten Mittheilungen Niggl's hervorgeht, überall dort, wo das Lignin selbst in den geringsten Mengen vorhanden ist, sich auch die Holzstoffreactionen einstellen. Ich werde aber zeigen, dass diese Reactionen nicht von dem noch immer hypothetischen Lignin, sondern von einem chemisch genau bekannten Körper herrühren, dem Vanillin.

Diesem Gegenstande wird der nächste Abschnitt gewidmet sein.

I.

Nachweis des Vanillin's als eines constanten Bestandtheiles verholzter Gewebe.

Lässt man auf Fichtenholz kochendes Wasser mehrere Stunden hindurch einwirken, so erhält man ein Extract, welches alle charakteristischen Holzstoffreactionen zeigt, zum Beweis, dass jener Körper, der dieselben verursacht, in Wasser löslich ist. Das rückständige Holz gibt auch jetzt noch mit aller Schärfe die gleichen Reactionen zu erkennen, wie vor der Einwirkung des Wassers. Lässt man auf das so behandelte Holz neuerdings kochendes Wasser wirken, so gelangt man zu demselben Resultate.

Dieses Verfahren wurde nunmehr durch $1^1/_2$ Monate (täglich 10 Stunden lang) fortgesetzt, ohne dass weder im Extracte noch im rückständigen Holze eine wesentliche Verminderung in der Intensität der durch Phloroglucin, Anilin, Resorcin und Indol hervorgerufenen Färbungen wahrzunehmen war.

Das nämliche Resultat, wie beim Fichtenholze, ergab sich durch ein gleiches Verfahren mit kochendem Wasser auch bei den anderen zum Versuche benützten Hölzern (z. B. Rothbuche), verholzten Geweben und Zellen (Hollundermark, Jute etc.).

Das aus dem Fichtenholze gewonnene Extract, filtrirt und eingedampft, liess einen deutlichen Vanillingeruch erkennen. Diese Thatsache leitete auf die Frage, ob nicht der Urheber aller Holzstoffreactionen das Vanillin sei, eine Frage, welche nun in der That im bezeichneten Sinne beantwortet werden muss. Ich habe nämlich gefunden, dass chemisch reines Vanillin durch die

Holzstoffreagentien in gleicher Weise wie verholztes Gewebe gefärbt wird, und zwar durch Phloroglucin und Salzsäure rothviolett, durch schwefelsaures Anilin gelb, durch Indol kirschroth etc.

Es geht mithin aus dem Umstande, dass alle Holzarten und verholzten Gewebe durch die obgenannten Reactionen ausgezeichnet sind, und dass, soweit die Untersuchung reichte, allen aus verholzten Geweben gewonnenen Extracten ein mehr minder intensiver Vanillingeruch entstieg, mit grösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass das Vanillin zu den verbreitetesten Körpern im Pflanzenreiche gehöre.

Weiters sei hier erwähnt, dass auch Hölzer in jenem Zustande der Verwesung, den Wiesner[1] als „staubige Verwesung" beschrieben hat, und die sich darin zeigt, dass das Holz eine etwa zimmtbraune Farbe annimmt und im trockenen Zustande mit Leichtigkeit zwischen den Fingern zu feuchtem Staube zerrieben werden kann, dennoch die besprochenen Farbenreactionen und in dem eingedampften wässerigen Extracte auch einen unzweifelhaften Vanillingeruch erkennen lassen, wenngleich letzterer durch den intensiveren Geruch, welchen andere in diesem Holze enthaltene Körper, und zwar Producte der Verwesung, entwickeln, einigermassen verdeckt wird.

Bemerkenswerth ist ferner, dass auch in dem eingedampften Extracte junger Braunkohle (Lignit v. Kumi auf Euboea) sowohl durch die Farbenreactionen als auch durch den Geruch die Gegenwart von Vanillin nachgewiesen werden konnte, ein Umstand, aus dem sich mit Hinblick auf die Verhältnisse, unter denen das Vanillin im morschen Holze vorkommt, die ausserordentliche Resistenz dieses aromatischen Aldehyds in der verholzten Zellmembran und seine grosse Verbreitung in der Natur ergibt.

Damit dürften auch die Angaben Scheibler's[2] über das Vorkommen des Vanillin's in der Zuckerrübe und die in jüngster

---

[1] Wiesner, Über d. Zerstörung der Hölzer an der Atmosphäre. Sitzb d. Akad. d. Wissensch. Wien, 1864, Bd. XLIX, p. 19 ff.

[2] Ber. d. deutschen chem. Ges. 1880, p. 333.

Zeit von Reinke[1] gemachte Wahrnehmung über das Vorhandensein desselben Stoffes in der Kartoffel übereinstimmen.

Zur weiteren Bestätigung der Ansicht, dass das Vanillin identisch sei mit jenem Körper, welcher in den verholzten Geweben die für dieselben charakteristischen Färbungen veranlasst, möchte ich noch hervorheben, dass dieselben Flüssigkeiten, welche das Vanillin aufnehmen, nämlich Wasser, Alkohol und Natronlauge, auch den fraglichen Körper in Lösung führen, ferner dass jene Temperatur, welche das Vanillin zerstört (circa 215° C.), auf das Holz angewendet, auch diesem die Fähigkeit benimmt, die Holzstoffreactionen hervorzubringen.

Doch kann nicht verschwiegen werden, dass die Färbungen, welche die Vereinigung des reinen Vanillin's mit den Holzstoffreagentien zur Folge hat, nicht immer genau mit jenen übereinstimmen, welche diese Reagentien in der verholzten Zellmembran oder in dem wässerigen Holzextracte erzeugen.

So gibt Vanillin mit Phloroglucin und Schwefelsäure eine ziegelrothe, mit Resorcin und derselben Säure eine zinnoberrothe Färbung, während verholzte Gewebe von dem ersteren Reagens roth bis violett, von dem letzteren, je nachdem die Säure in geringerer oder grösserer Menge vorhanden, bald violett, bald violett-roth gefärbt werden. Die Reactionen aber, welche Phloroglucin und Salzsäure, Anilin, Pyrol und Indol unter Assistenz der zugehörigen Säuren hervorrufen, sind sowohl beim reinen Vanillin als in den verholzten Geweben vollkommen identisch.

Indess darf man eben nicht übersehen, dass im Holze und in den verholzten Geweben überhaupt neben dem Vanillin noch zahlreiche andere Substanzen vorhanden sind, welche die Farbenreactionen gewiss zu modificiren vermögen, und es schien mir wohl nicht berechtigt, aus diesem etwas abweichenden Verhalten die oben gezogene Schlussfolgerung in Frage zu stellen.

Was nun die Beziehungen des Vanillins zum fraglichen Lignin anlangt, so ergeben sich folgende drei Möglichkeiten: Entweder es ist das Vanillin ein steter Begleiter des Lignin's, oder dieses

---

[1] Reinke, „Ein Beitrag zur Kenntniss leicht oxydirbarer Verbindungen des Pflanzenkörpers“ in d. Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. VI, Heft 3, p. 274.

ist ein hoch zusammengesetzter Körper, welcher beim Erhitzen im Wasser successive Vanillin abspaltet, oder endlich, das, was man als Lignin anspricht, umfasst ein Gemenge chemischer Individuen und unter diesen als constanten Bestandtheil das Vanillin.

Welche von diesen Ansichten die zutreffende ist, vermag ich auf Grund meiner Untersuchungen um so weniger zu entscheiden, als es mir durch $1\frac{1}{2}$ Monate langes Behandeln des Holzes mit kochendem Wasser, wie gesagt, nicht gelang, aus demselben das Vanillin zu erschöpfen und in Erfahrung zu bringen, ob nach dessen vollständiger Extraction aus dem verholzten Gewebe in diesem nur das Cellulosegerüst oder nebenher noch andere Körper, etwa das Lignin, zurückblieben. Ehe diese Frage erledigt ist, kann nach meiner Ansicht an eine Entscheidung über die Beziehung des Vanillin's zu dem Lignin nicht geschritten werden.

Ich schliesse daher die Betrachtung über das Vorkommen des Vanillin's in den verholzten Geweben ab und wende mich der Besprechung des Coniferins zu, eines Körpers, den ich gleich dem Vanillin als einen Bestandtheil der Holzsubstanz ansehen möchte.

II.

Nachweis des Coniferin's als eines vermuthlichen Bestandtheiles verholzter Gewebe.

Es war schon lange bekannt, dass ein Fichtenspahn durch Einwirkung von Phenol und Salzsäure blau werde, und man benützte dieses Verhalten zum Nachweis des Phenol's, ohne den Körper zu kennen, welcher jene Färbung veranlasse. Erst Tiemann und Haarmann[1] bezogen diese Phenolreaction auf Spuren des von Th. Hartig[2] im Cambialsafte von *Larix europaea* entdeckten, später auch bei anderen Coniferen gefundenen Coniferin's, als sie gelegentlich ihrer Untersuchungen über die chemische Natur dieses Körpers die Beobachtung machten, dass derselbe mit Phenol und Salzsäure im directen Sonnenlichte

[1] Tiemann u. Haarmann: Über das Coniferin und seine Umwandlung in das aromat. Princip der Vanille. Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin 1874, p. 608 ff.

[2] Th. Hartig. Jahrb. f. Förster 1861, Bd. I, p. 263 ff.

fast augenblicklich, bei Ausschluss desselben erst nach einiger Zeit eine intensive Blaufärbung erzeuge, welche mit der obgenannten sowohl in der Art des Auftretens, als auch im Farbentone vollständig übereinstimme.

Nicht lange darauf beobachtete Tangl[1], dass die besagte Blaufärbung nicht nur im Holze der Coniferen, sondern auch anderer Gewächse, so bei *Sambucus nigra*, *Populus balsamifera*, *Fraxinus excelsior* und *Vitis vinifera* auf Zusatz des Reagens erscheine. Er schloss daraus, dass das Coniferin eine grössere Verbreitung im Pflanzenreiche habe, als bis dahin bekannt war.

Die letzten Untersuchungen über die Verbreitung dieses Glucosids machte v. Höhnel[2]. Er prüfte über hundert verschiedene Holzarten auf das Vorkommen von Coniferin und gelangte, da er alle zu den Versuchen herangezogenen verholzten Zellen bei Hinzufügung des Phenolreagens in einer für reines Coniferin charakteristischen Weise sich blau färben sah, zu dem Ergebnisse, dass dieser Körper möglicherweise ein constanter Begleiter des Lignin's sei.

Es lag somit im Rahmen der mir gestellten Aufgabe, die Untersuchungen v. Höhnel's zu wiederholen.

Dabei zeigte sich nun thatsächlich, dass überall dort, wo die für die Holzsubstanz charakteristischen Reactionen eintraten, bald mehr, bald weniger deutlich auch jene Färbung sichtbar war, welche auf die Anwesenheit des Coniferin's zu deuten scheint.

Allein in einigen Punkten weichen meine Beobachtungen von jenen v. Höhnel's ab und ich kann nicht umhin, auf dieselben hier aufmerksam zu machen.

Vor allem möchte ich bemerken, dass das Coniferinreagens, welches v. Höhnel zu seinen Versuchen verwendete, nämlich eine möglichst concentrirte Lösung von Phenol in Salzsäure, um ein Bedeutendes wirksamer wird, wenn man das auf Verholzung zu prüfende Object zuerst mit einem Gemenge von Phenol und chlorsaurem Kali, sodann mit Salzsäure befeuchtet.[3]

---

[1] Flora 1874, p. 239.

[2] v. Höhnel l. c., p. 36 ff.

[3] Tommaso u. Donato Tommasi („Über die Fichtenholzreaction zur Entdeckung v. Phenol im Urin" Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin 1881

Bei diesem Verfahren tritt die Blaufärbung im diffusen Lichte nicht minder als im Sonnenlichte, um Vieles intensiver und augenblicklich ein, ohne sich, wie dies bei den bloss mit Phenolsalzsäure behandelten Präparaten der Fall, selbst nach tagelangem Anstehen zu entfärben. Es ist daher das vorhin bezeichnete Gemisch als ein vorzügliches Reagens auf Coniferin, und da dieses wahrscheinlich ein constanter Begleiter des Lignin's, indirect als ein sehr brauchbares Erkennungsmittel der Verholzung verwendbar.

Ferner muss ich die Angabe v. Höhnel's, dass aus mikroskopischen Schnitten durch mehrstündiges Kochen in destillirtem Wasser das Coniferin vollständig extrahirt werde, als unrichtig bezeichnen. Eine Wiederholung dieses Versuches an den Grundgewebshaaren von Nymphaea liess nach fünftägigem, täglich 10 Stunden andauerndem Kochen kaum eine Schwächung der charakteristischen Färbungen erkennen. Altes, feingehobeltes Fichtenholz musste sogar 18 Tage in destillirtem, häufig gewechseltem Wasser kochen, ehe die Blaufärbung sowohl in dem bis zur Trockenheit eingedampften Extracte, als in dem rückständigen Holze selbst ausblieb.[1]

Dennoch berechtigt, wie ich glaube, diese allerdings sehr merkwürdige Erscheinung nicht, die durch das Phenolreagens

---

p. 1834 ff.) fanden, dass ein Gemenge von 50 CC. reiner Salzsäure, 60 CC. destillirtem Wasser u. 0·20 CC. Kaliumchlorat, in der Weise bereitet, dass man zuerst dem Wasser Kaliumchlorat und dann Salzsäure hinzufügt, Fichtenholz bei Gegenwart von Phenol intensiv blau färbt. Die Reaction, welche nach Angabe der Autoren $\frac{1}{6000}$ (= 0·016%) Phenol im Wasser oder Urin angibt, entsteht aber bei dieser Bereitung erst nach etwa 15 Minuten und entfärbt sich nach wenigen Stunden. Die Gegenwart von Kaliumchlorat dient dazu, um die durch Salzsäure erzeugte Gelbgrünfärbung aufzuheben, ohne die Phenolreaction zu beeinträchtigen.

[1] Zu gleichem Resultate gelangte auch Herr Ambronn, der im Jahre 1878 in dem hiesigen pflanzenphysiologischen Institute Versuche über das Vorkommen des Coniferin's in den verholzten Membranen anstellte und Fichtenholz einige Wochen hindurch der Einwirkung kochenden Wassers aussetzte.

im Holze hervorgerufene Blaufärbung auf einen anderen Körper als auf Coniferin zu beziehen, zunächst desshalb, weil das bis zur Trockenheit eingedampfte, mit dem Reagens sich bläuende Extract vom Wasser sofort aufgenommen wird. Der geringe Grad der Löslichkeit dieses in der verholzten Membran enthaltenen Stoffes dürfte vielmehr auf die Fähigkeit derselben zurückzuführen sein, die in ihr aufgespeicherten Körper mit ausserordentlicher Kraft festzuhalten.

Es ist aber auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Resistenz dieses Körpers gegenüber heissem Wasser die Folge eines chemischen Vorganges ist, den wir jetzt noch nicht begreifen können.

Auffallend erscheint ferner die Thatsache, dass die höchst intensive, von Kubel[1] entdeckte Roth-Violettfärbung des Coniferin's durch concentrirte Schwefelsäure weder im Holze noch in dem das Coniferin reichlich führenden Cambium, hier nicht einmal die Phenolreaction eintritt. Aber gerade das Ausbleiben der Reactionen in diesem Gewebe, aus dem bekanntlich das Coniferin gewonnen wird, macht es wahrscheinlich, dass, ähnlich dem Verhalten des Maclurin's gegenüber den Holzstoffreactionen im Holze von *Maclura aurantiaca*, hier die Anwesenheit gewisser Körper jene Coniferinfärbungen bald zu verhindern, bald zu verändern im Stande ist.

Als unumstössliche Thatsache kann bezeichnet werden, dass immer in der verholzten Zellmembran als Bestandtheil der Holzsubstanz ein mit dem Phenolreagens sich blau bis blaugrün färbender Körper auftritt; dass derselbe Coniferin ist, muss heute, da es noch nicht gelang, dieses aus dem verholzten Gewebe chemisch rein zu gewinnen, allerdings nur als eine Vermuthung hingestellt werden, für deren Richtigkeit aber mancherlei und vielleicht auch der Umstand spricht, dass, wie ich im I. Abschnitte gezeigt habe, auch das aus dem Coniferin abspaltbare Vanillin ein Bestandtheil der Holzsubstanz zu sein scheint.

---

[1] Kubel, Journ. f. prakt. Chemie, 97. Bd., 1866 I, p. 243.

III.

Nachweis einer Gummiart als eines constanten Bestandtheiles verholzter Gewebe.

Th. Thomson[1] fand vor einiger Zeit, dass aus dem gereinigten Holze der verschiedenen Laubhölzer durch 24 Stunden langes Anstehen mit verdünnter (1·07percentiger) Natronlauge und durch Ausfällung mit Alkohol wechselnde, für jede Holzart aber bestimmte Mengen (bei Birke 26%, bei Fichte weniger als 0·8%) einer mit Cellullose isomeren, die Trommer'sche Probe nach Behandlung mit verdünnten Säuren stark reducirenden Substanz ausgezogen werden. Thomson nannte dieselbe, da sie in ihrem Verhalten viel Ähnlichkeit mit den unlöslichen Gummiarten zeigte, Holzgummi, und bezeichnete sie als einen Bestandtheil der „incrustirenden Substanz."

Anknüpfend an die Versuche Thomson's stellte ich mir nun die Frage, ob nicht das Holzgummi oder überhaupt eine Gummiart schon durch heisses Wasser aus dem Holze extrahirt werden könne. Ich fügte desshalb zu den heissbereiteten wässerigen Auszügen mehrerer Hölzer Alkohol hinzu und fand in der That, dass sich sogleich ein bald mehr, bald weniger reiner Niederschlag abschied, den ich aber nach seinem Verhalten als ein dem Arabin nahestehendes Gummi ansehen möchte. Die Substanz ist amorph, im Wasser löslich, die Lösung opalisirt, schäumt, liefert mit Bleiessig einen weissen Niederschlag und vermag eine alkalische Kupferlösung direct nicht zu reduciren. Von dem Holzgummi ist sie, abgesehen von ihrem reichlichen Vorkommen im Fichtenholze, das von jenem gar nichts oder nur eine Spur enthält, auch durch die leichte Löslichkeit in kaltem Wasser und durch das Aussehen überhaupt verschieden; beide Körper sind aber möglicherweise nur Modificationen einer und derselben Gummiart. Aus den mit Natronlauge zuvor behandelten Geweben (Hollundermark, Fichten- und Buchenholz) liess sich durch kochendes Wasser das bewusste Gummi nicht mehr extrahiren.

---

[1] Journal für prakt. Chemie. N. F. Bd. XIX (1879), p. 146.

Die Verbreitung dieses Gummi's scheint sich auf alle verholzten Gewebe zu erstrecken. Hollundermark und das Holz der Fichte führen es in sehr reichlichem Masse, aber auch dem morschen (staubig verwesten) Holze und der Braunkohle fehlt es nicht. Nur aus dem Holzextract der Rothbuche und der Jute schied sich nach Hinzufügung von Alkohol ein wahrscheinlich durch die Beimengung von humösen Substanzen gebräunter Niederschlag ab.

IV.

Nachweis eines weiteren Bestandtheiles verholzter Gewebe.

Es wurde schon früher (S. 357) bei Aufzählung der Holzstoffreagentien jener Gelbfärbung Erwähnung gethan, welche in verholzten Membranen durch Einwirkung von Salzsäure entsteht, und ich trage hier zur Charakterisirung dieser Reaction nach, dass ein durch die genannte Säure gelbgefärbtes verholztes Gewebe auf Zusatz von Wasser die Färbung sofort verliert.

Wenngleich sich diese Reaction zu schwach erwiesen hat, als dass man sie bei mikrochemischen Untersuchungen mit Erfolg verwenden könnte, so war sie doch insoferne von Interesse, als sie die Frage anregte, ob die Gelbfärbung dem als Vanillin angesprochenen und durch die charakteristischen Holzstoffreactionen ausgezeichneten Körper oder einem anderen, von diesem verschiedenen Stoffe angehöre.

Ich unterwarf zu diesem Zwecke feingehobeltes Fichtenholz der Einwirkung destillirten, kochenden Wassers, um das Verhalten des fraglichen Körpers gegenüber diesem Lösungsmittel zu prüfen, und fand, dass sich das eingedampfte Extract nach mehrstündigem Kochen des Holzes auf Zusatz von Salzsäure merklich gelb färbte, während die Reaction im rückständigen Holze ein wenig schwächer war. Daraus folgte, dass der diese Färbung veranlassende Körper, gleich den in den vorausgegangenen Abschnitten behandelten, vom Wasser aufgenommen wurde.

Ich liess sodann neuerdings kochendes Wasser auf das Holz einwirken, und untersuchte von Zeit zu Zeit sowohl das eingedampfte Extract als auch das rückständige Holz. Dabei zeigte sich, dass die gelbe Färbung merklich abnahm, bis sie etwa nach achttägigem Kochen im Extracte, ebenso wie im Holze

ausblieb, zu einer Zeit also, da die Coniferinreaction in deutlicher, die Vanillinreaction in fast unverminderter Intensität sichtbar war. Aus diesem Umstande ergibt sich, dass der fragliche Körper als ein von den anderen genannten verschiedener Bestandtheil der Holzsubstanz angesehen werden muss.

V.

Empfindlichkeit der Holzstoffreagentien.

Eine weitere Aufgabe, die mir von Interesse zu sein schien, war die Empfindlichkeitsbestimmung der Holzstoffreagentien.

Zu diesem Zwecke bereitete ich Lösungen von Phloroglucin, Indol, Pyrol, schwefelsaurem Anilin, Resorcin, Paratoluidin, Pyrogallussäure u. a. m. von gleicher Concentration und liess dieselben mit den entsprechenden Säuren auf verholzte Gewebe (gleichmässig gehobeltes Fichtenholz, Jutefaser, Samenhaare von Asclepias) einwirken.

Dabei zeigte sich nun, dass bei einer 0·01percentigen Verdünnung nur Phloroglucin, Indol und Pyrol lebhafte, in ihrer Intensität ziemlich gleiche Färbungen hervorzurufen im Stande waren. Aber auch bei einer viel weiter gehenden Verdünnung vermochten die letztgenannten Reagentien Färbungen zu erzeugen, und erst bei einer 0·001percentigen Concentration war die Grenze für die Wirksamkeit des Phloroglucin's gekommen,[1] während das Indol (weniger das Pyrol) noch auf 0·0007% verdünnt (insbesondere nach mehrstündiger Einwirkung) das Fichtenholz färbte.

Es ist somit Indol das empfindlichste Reagens, welches wir zum Nachweise der Verholzung besitzen. Es bewährt sich aber nicht als das brauchbarste; denn abgesehen davon, dass es sehr theuer (1 Grm. kostet 70 Mark) und für die Dauer nicht haltbar ist, erfordert das Arbeiten mit Schwefelsäure, da diese, concentrirt angewendet, alle vegetabilischen Substanzen zerstört, grosse Vorsicht.

In Anbetracht dessen und mit Rücksicht darauf, dass auch das Pyrol sehr schwer zu beschaffen und eine schon nach wenigen Stunden sich verändernde Substanz ist, muss man dem Phloroglucin

---

[1] Wiesner, Über das Verhalten d. Phloroglucin's u. s. w. l. c.

in Verbindung mit Salzsäure vor allen anderen Holzstoffreagentien den Vorzug geben.

Bevor ich an eine Zusammenfassung der Versuchsergebnisse schreite, kann ich nicht umhin, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Professor Wiesner, für die gütige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Ergebnisse.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche gelangte ich — um es in Kürze zu wiederholen — zu folgenden Resultaten:

Lässt man auf Holz oder verholzte Gewebe überhaupt, kochendes Wasser einwirken, so ist man auf solche Weise im Stande, mehrere Körper aus denselben zu extrahiren, und durch eine verschieden lange Dauer dieses Verfahrens von einander zu trennen.

Dieselben sind:

1. Ein durch die charakteristischen Holzstoffreactionen (schwefelsaures Anilin, Phlorogluein, Indol, Pyrol u. s. w. mit den entsprechenden Säuren) und einen aus dem eingedampften Extracte sich entwickelnden Vanillingeruch gekennzeichneter Körper, welcher nach $1^1/_2$monatlicher, täglich 10stündiger Einwirkung des kochenden Wassers auf das Holz noch nicht soweit aus demselben entfernt wurde, dass eine bedeutende Verminderung der durch ihn verursachten Holzstoffreactionen weder im Extracte noch im rückständigen Holze merklich war. Nun lehrte die Untersuchung, dass reines Vanillin, mit den Holzstoffreagentien zusammengebracht, die für die Verholzung charakteristischen Färbungen erzeugt, dass es weiters ebenso wie der in den verholzten Geweben enthaltene Stoff von heissem Wasser, Natronlauge und Alkohol leicht gelöst und durch Erhitzung bei derselben Temperatur wie jener zerstört werde. Diese Übereinstimmung liess erkennen, dass der fragliche Körper mit dem Vanillin identisch, dass somit letzteres im Pflanzenreiche von ausserordentlicher Verbreitung ist.

2. Ein mit dem Gemenge von chlorsaurem Kali, Phenol und Salzsäure sich bald mehr, bald weniger himmelblau färbender Körper, der nach circa 18tägigem Kochen im Extracte ebenso wie im rückständigen Holze nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Aus der Übereinstimmung, welche zwischen der durch das obige Reagens im verholzten Gewebe und in reinem Coniferin hervorgerufenen Färbung besteht, resultirt die auch schon von anderer Seite (Tiemann und Haarmann, Tangl, v. Höhnel) ausgesprochene Vermuthung, dass jener Körper Coniferin sei.

3. Eine aus dem wässerigen Extracte durch Alkohol gefällte Gummiart, welche amorph, in Wasser leicht löslich und schäumend, sich von dem „Holzgummi" Thomson's durch das Aussehen, die verschiedene Löslichkeit in Wasser und durch das reichliche Auftreten im Fichtenholze unterscheidet.

Die Verbreitung des von Thomson entdeckten Holzgummi's ist nach meinen Untersuchungen nicht auf das Holz allein beschränkt, sondern dasselbe bildet einen constanten Bestandtheil der verholzten Gewebe.

4. Ein von Salzsäure gelb gefärbter, schon nach wenigen Tagen aus dem Holze extrahirbarer Körper, dessen chemische Natur unaufgeklärt ist.

In welcher Beziehung diese Körper zu dem hypothetischen Lignin stehen, kann auf Grund der gemachten Untersuchungen nicht entschieden werden. Allein die Art und Weise, wie sich dieselben einer nach dem anderen aus dem Holze durch Wasser entfernen liessen, macht es wahrscheinlich, dass das, was man Lignin nennt, ein Gemenge von mehreren chemischen Individuen darstellt.

Ob diese Annahme richtig und ob die „incrustirende Substanz" mit den hier aufgezählten Körpern und dem Holzgummi erschöpft ist, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.
